

На правах рукописи

Омельков Сергей Иванович

**ВАКУУМНАЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ
И ЛАЗЕРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ SrAlF_5 ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ce^{3+} И Gd^{3+}**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена на кафедре Экспериментальной физики ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный Университет» имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г.Екатеринбург.

Научный руководитель:

*доктор физико-математических наук, профессор
Пустоваров Владимир Алексеевич*

Официальные оппоненты:

*доктор физико-математических наук, профессор
Сюрдо Александр Иванович
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник
Махов Владимир Николаевич*

Ведущая организация:

Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН

Защита состоится «17» июня 2011 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 при ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный Университет» имени первого Президента России Б.Н. Ельцина по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, аудитория I главного учебного корпуса (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный Университет» имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Ваш отзыв в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный Университет» имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ученому секретарю университета.

Автореферат разослан «_____» _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физ.-мат. наук, профессор

Г. И. Пилипенко

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Такие сложные фторидные кристаллы как $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ и $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$ уже используются в лазерной технике и обладают определенными преимуществами по сравнению с традиционными источниками ультрафиолетового излучения. В число преимуществ входят высокая конверсионная эффективность (до 47 %), широкая полоса излучения 281–315 нм и возможность использования в устройствах, основанных на применении ультракоротких импульсов (см. например [1]). Все это дало толчок к поиску новых материалов, легированных ионами Ce^{3+} , обладающих свойствами, которые позволяют еще улучшить указанные выше характеристики. Важным преимуществом при этом является возможность накачки материала твердотельными лазерами, и построения полностью твердотельных (all-solid-state) лазерных систем. В 1998 году в работе [2] был предложен метод спектроскопической аналогии для поиска материалов, легированных ионами Ce^{3+} , которые могут являться перспективными для построения таких систем. Для накачки рабочего кристалла предполагалось использовать четвертую гармонику лазера на иттрий-алюминиевом гранате, легированном ионами неодима. В результате проведенного в этой работе поиска были выбраны кристаллы SrAlF_5 , до этого известные как лазерные источники излучения в ближней ИК области при легировании ионами Cr^{3+} [3].

К настоящему моменту изучена структура кристаллов SrAlF_5 и получены первичные данные по люминесценции некоторых редкоземельных ионов в этой матрице. Однако, многие их свойства, важные как с точки зрения лазерной генерации, так и с фундаментальной точки зрения, остаются неизученными. Так, работы о структуре SrAlF_5 (см. например [4, 5]) сообщают о наличии четырех неэквивалентных позиций иона Sr^{2+} , которые замещаются редкоземельными ионами при легировании. Кроме того, для замещения трехвалентным активатором требуется зарядовая компенсация, обеспечение которой может происходить различными способами, в том числе локально. Это дает возможность образования нескольких неэквивалентных центров люминесценции при введении Ce^{3+} как ионов замещения Sr^{2+} . Кроме того, совершенно неизученными остаются вопросы передачи энергии в этих кристаллах при

межзонном возбуждении, процессы автолокализации экситонов, природа собственных дефектов кристалла и их взаимодействия с примесными центрами.

Цель диссертационной работы — комплексное исследование и установление закономерностей протекания процессов возбуждения, излучательной и безызлучательной релаксации различных центров фотолюминесценции (ФЛ) на основе ионов Ce^{3+} , занимающих неэквивалентные позиции в кристалле SrAlF_5 , а также изучение механизмов передачи энергии электронных возбуждений примесным центрам.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие основные задачи фундаментального характера с использованием методов люминесцентной время-разрешенной вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии и вспомогательных методик:

1. Определить спектроскопические характеристики и установить число неэквивалентных центров ФЛ на основе ионов Ce^{3+} в кристаллах $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$;
2. С помощью моделирования расщепления электронной $5d$ -оболочки кристаллическим полем провести идентификацию обнаруженных центров ФЛ;
3. Изучить механизмы и динамику процессов передачи энергии к примесным центрам при создании электронно-дырочных пар излучением, лежащим в ультрамягкой рентгеновской области спектра;
4. Изучить люминесценцию собственных электронных возбуждений кристаллов SrAlF_5 , установить роль и степень их участия в процессах возбуждения излучательных переходов в редкоземельных ионах Ce^{3+} и Gd^{3+} ;
5. Установить роль и степень участия дефектов кристаллической решетки SrAlF_5 в процессах возбуждения излучательных переходов в редкоземельных ионах.

Научная новизна.

1. Впервые детально изучена люминесценция неэквивалентных центров ФЛ на основе ионов Ce^{3+} в кристаллах $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$, и установлено количество и спектроскопические характеристики этих центров.
2. В рамках модели обменных зарядов впервые произведен расчет расщепления электронных $5d$ -оболочек для четырех различных неэквивалентных

позиций ионов Ce^{3+} , замещающих ионы Sr^{2+} в кристаллах SrAlF_5 . Определены параметры кристаллического поля для такого замещения.

3. Впервые предложен и применен полуэмпирический метод получения данных о занимаемой кристаллографической позиции центров ФЛ, образованных редкоземельными ионами, в спектрах возбуждения ФЛ которых проявляются $4f \rightarrow 5d$ переходы.
4. Впервые исследована ФЛ дефектов кристаллической структуры SrAlF_5 , изучена их роль в процессах передачи энергии к редкоземельным ионам Ce^{3+} и Gd^{3+} .
5. Впервые определены характеристики люминесценции автолокализованных экситонов (АЛЭ) в этих кристаллах, при возбуждении фотонами в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) и ультрамягкой рентгеновской областях спектра.

Научная и практическая значимость работы. Диссертационная работа вносит вклад в понимание процессов, формирующих оптические и люминесцентные свойства различных неэквивалентных Ce^{3+} -центров фотолюминесценции в кристаллах $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$, а также в понимание процессов создания, релаксации и преобразования энергии собственных низкоэнергетических электронных возбуждений. Результаты работы показывают возможные преимущества данных кристаллов как активной оптической среды для работы в УФ-диапазоне при накачке четвертой гармоникой лазера на иттрий-алюминиевом гранате (266 нм), и создают научную базу для последующих исследований в этой области, что представляет интерес для практического применения $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ в лазерной технике.

Предложен метод для определения кристаллографических позиций ионов лантаноида, образующих неэквивалентные центры ФЛ. Он позволяет получить предварительные данные о кристаллографической позиции «регулярных» (т.е. находящихся в регулярных узлах решетки) центров ФЛ с помощью относительно простого расчета, без применения дорогостоящих экспериментальных методик. Этот метод может быть применен к кристаллам со сложной структурой, в которых ионы лантаноидов занимают несколько неэквивалентных позиций, а в спектрах возбуждения ФЛ которых проявляются $4f \rightarrow 5d$

переходы.

Данные по люминесценции дефектов в кристаллах SrAlF_5 могут быть использованы для разработки независимых высокочувствительных методов контроля качества при выращивании коммерческих кристаллов.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. В спектрах оптического поглощения и возбуждения ФЛ кристаллов $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ проявляется набор полос, соответствующих межконфигурационным переходам $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$ в ионах Ce^{3+} , расположенных в трех неэквивалентных кристаллографических позициях. В первых двух случаях («регулярные» центры) ионы Ce^{3+} замещают ионы Sr^{2+} в регулярных узлах решетки, а компенсация заряда производится удаленным дефектом, не влияющим на расщепление $5d$ -оболочки примесного иона. В третьем случае «возмущенный» центр ФЛ образован ионом Ce^{3+} , рядом с которым расположен дефект, служащий для компенсации избыточного положительного заряда примесного иона. Данный дефект существенным образом искажает кристаллическое поле, что отражается на расщеплении $5d$ -подуровней Ce^{3+} .
2. Один из «регулярных» центров ФЛ, обозначенный (*c*), сформирован замещением иона Sr^{2+} ионом Ce^{3+} в позиции Sr-1. Аналогично, другой «регулярный» центр, обозначенный (*b*), сформирован замещением иона Sr^{2+} ионом Ce^{3+} в позиции Sr-3. Вывод об этом сделан с помощью предложенного метода для определения кристаллографической позиции ионов Ce^{3+} «регулярных» центров ФЛ, базирующегося на модели обменных зарядов.
3. В кристаллах SrAlF_5 при $T < 100$ К обнаружена люминесценция автолокализованных экситонов, которая проявляется в спектрах ФЛ в виде широкой неэлементарной полосы, перекрывающей диапазон энергий 3,2–4,5 эВ. Автолокализация экситонов осуществляется в нескольких неэквивалентных узлах кристаллической решетки.
4. В легированных кристаллах SrAlF_5 передача энергии электронных возбуждений к ионам Ce^{3+} и Gd^{3+} происходит по различным механизмам, эффективность которых значительно зависит от температуры. При низ-

ких температурах для ионов Ce^{3+} характерен экситонный механизм передачи энергии, реализованный через образование связанных экситонов; для ионов Gd^{3+} рекомбинационный механизм эффективен во всем диапазоне температур 5–300 К.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были доложены и обсуждены на следующих конференциях: VII Международной конференции по люминесцентным детекторам и преобразователям ионизирующего излучения — LUMDETR (Краков, Польша, 2009); XI Еврофизической конференции по дефектам в диэлектрических материалах — EURODIM (Печ, Венгрия, 2010); I Международной конференции по люминесценции лантаноидов — ICLL (Одесса, Украина, 2010); XVII Международной конференции по применению синхротронного излучения — SR-2008 (Новосибирск); Юбилейной научно-практической конференции ФТФ-60 (Екатеринбург, 2009); научных семинарах Института физики университета г. Тарту (Эстония, 2009, 2010).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 18 научных работах, из них 6 статей в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, 7 статей в сборниках научных трудов и материалов конференций и 5 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Постановка задач и определение направлений исследования были проведены совместно с научным руководителем. Подавляющая часть экспериментов на канале ВУФ-спектроскопии (станция SUPERLUMI) и на канале BW3 (спектроскопия в области мягкого рентгеновского излучения) в лаборатории синхротронного излучения HASYLAB (DESY, Гамбург) выполнена лично автором. Эксперименты по лазерной спектроскопии и исследованию катодолюминесценции проведены совместно с сотрудниками Института физики университета г. Тарту (Эстония) И. Сильдосом, В. Кииском, Э. Фельдбахом. Расчет по методу обменных зарядов проведен совместно с М. Бриком, при этом автору принадлежит формулирование цели расчета, подготовка исходных данных и интерпретация результатов. Обработка, анализ и интерпретация всех экспериментальных данных, обобщение результатов, подготовка научных публикаций и докладов, формулировка выводов и защищаемых положений по диссертации принадлежат автору.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 149 страниц, включая 57 рисунков и 4 таблицы, список цитируемой литературы из 98 наименований.

Работа выполнена в соответствии с госбюджетной темой кафедры экспериментальной физики УрФУ (№3925 «Исследование физических свойств и структуры материалов различной природы при воздействии на них корпускулярного и электромагнитного излучений»), поддержана грантом РФФИ № 05-02-16530-а, совместными проектами с Немецким электронным синхротроном DESY (проекты HASYLAB № 20080019, 20080119-EC), а также личным грантом, выделенным автору по программе международного сотрудничества DoRa 5 фондом Архимедес (Archimedes, Эстония), благодаря которому автор имел возможность стажировки и выполнения экспериментов в Институте физики университета г. Тарту под руководством д-ра М. Кирма в течение 2010–2011 годов.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе проанализированы литературные данные о структуре монокристаллов SrAlF_5 , и имеющихся противоречиях в этих данных. Приводятся общие сведения о фоновых спектрах кристаллов. Подробно рассмотрены немногочисленные данные о люминесцентных свойствах SrAlF_5 , легированных некоторыми ионами лантаноидов (Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} , Ce^{3+} , Pr^{3+}), а также ионами Cr^{3+} . Для легированных кристаллов отмечается наличие нескольких центров ФЛ, образованных замещением ионами лантаноида матричных ионов Sr^{2+} , занимающих четыре неэквивалентные кристаллографические позиции. Характерно, что в случае легирования двухвалентными ионами число неэквивалентных центров ФЛ всегда равно четырем.

На основе проведенного обзора литературы в конце главы формулирует-

ся цель и основные задачи исследования, указанные в общей характеристике работы.

Во второй главе представлены данные об исследованных образцах и методах их аттестации. Образцы кристаллов SrAlF_5 получены методом Бриджмена из расплавов фторидов стронция и алюминия в институте Геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) исследовательской группой Л.И. Исаенко. Там же проведена первичная аттестация методами рентгенодифракционного и рентгенофлуоресцентного анализа. Последующая аттестация проводилась автором методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния с пространственным разрешением. Ширина запрещенной зоны E_g , определенная из спектров отражения, составляет 12,3 эВ. Анализ результатов аттестации и условий роста кристаллов показал, что изученные в настоящей работе образцы действительно являются монокристаллами SrAlF_5 , относящимися к пространственной группе симметрии $I4_1/a$, причем отклонений от стехиометрии не выявлено. Однако, оптическое качество образцов не соответствует требованиям к лазерным кристаллам, поэтому для применения их в качестве лазерных материалов требуется совершенствование технологии выращивания. Кроме того, несмотря на все предпринятые меры против загрязнения кристаллов кислородсодержащими примесями, некоторое их количество в образцах все же может присутствовать. Во второй главе также представлено описание всех экспериментальных установок, использованных в данной работе, а также основные положения модели обменных зарядов, использованной в расчетах в главе 3.

Третья глава посвящена изучению внутрицентровой люминесценции ионов Ce^{3+} в кристаллах $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ методом время-разрешенной люминесцентной спектроскопии с использованием синхротронного и лазерного излучений.

Результаты абсорбционной и люминесцентной спектроскопии показали, что в спектрах оптического поглощения и возбуждения ФЛ (см. рис. 1) кристаллов $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ проявляется набор полос, соответствующих межконфигурационным переходам $4f^1 \rightarrow 4f^05d^1$ в ионах Ce^{3+} , расположенных в нескольких неэквивалентных кристаллографических позициях. Для определения чис-

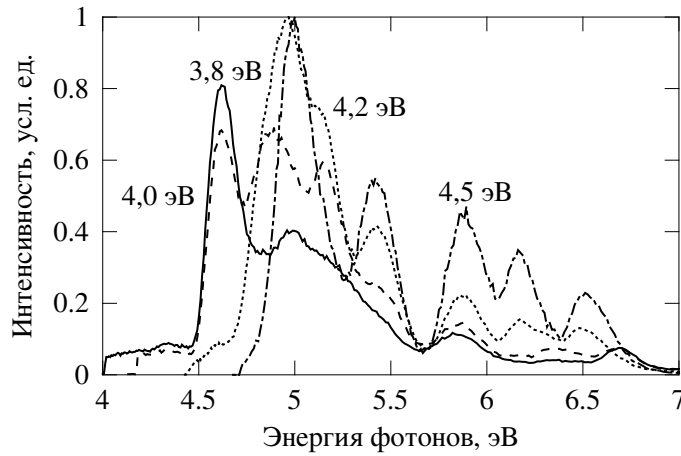


Рис. 1. Спектры возбуждения ФЛ кристаллов $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ (0,5 %) при $T=10$ К для различных полос спектра ФЛ.

ла различных центров ФЛ были проведены спектрально-кинетические исследования методом лазерной спектроскопии. Результаты представлены на рис. 2 и в табл. 1. Спектр ФЛ каждого из центров имеет дублетную структуру, из-за того, что основное состояние центров расщеплено спин-орбитальным взаимодействием на два подуровня, $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$, расстояние между которыми практически не зависит от матрицы и составляет $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ (0,25 эВ).

Для удобства центры были обозначены как (a), (b), (c):

- (a) Центр с полосами излучения в 3,79 и 4,02 эВ и $\tau=36$ нс.
- (b) Центр с полосами излучения в 4,02 и 4,27 эВ и $\tau=28$ нс.
- (c) Центр с полосами излучения в 4,27 и 4,47 эВ и $\tau=25$ нс.

Структура спектров возбуждения ФЛ на рис. 1 определяется сильным перекрытием полос ФЛ разных центров. Эти спектры были аппроксимированы суммой гауссовых функций с целью получить «истинные» спектры

Таблица 1. Постоянные времени затухания ФЛ $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ (нс), $T=10$ К.

$E_{\text{возб}}$, эВ (нм)	$E_{\text{изл}}$, эВ (длина волны, нм)			
	3,79 (327)	4,02 (308)	4,27 (290)	4,47 (277)
Лазерная спектроскопия				
4,62 (268)	35,3 (a)	34,7 (a)	—	—
4,86 (255)	32,0 (a+b)	28,6 (b)	27,8 (b)	25,7 (c)
4,95 (250)	38,4 (a)	31,5 (a+b)	27,3 (b+c)	24,1 (c)
5,14 (241)	40,7	29,2 (b)	28,8 (b)	26,0 (c)
5,41 (229)	40,3	31,2 (a+b)	28,8 (b)	26,8 (c)
5,84 (212)	36,3(a)	30,0 (b)	26,0 (b+c)	25,9 (c)
Возбуждение синхротронным излучением				
6,49 (191)	38	26	21	21
6,70 (185)	33	30	22	21

возбуждения каждого центра, не содержащие полос других центров. В полной мере это удалось только для центров (b) и (c). Было установлено, что при формировании этих центров ионы Ce^{3+} замещают ионы Sr^{2+} в регулярных узлах решетки, а компенсация заряда производится удаленным дефектом, не влияющим значительно на расщепление $5d$ -оболочки примесного иона. Центр (a) отличается от других не только сложностью спектра возбуждения ФЛ. Полоса ФЛ с энергией 3,8 эВ, соответствующая этому центру, более чем в два раза шире, чем полосы других центров, а постоянная времени затухания ФЛ также имеет наибольшее значение. Вероятнее всего, центр (a) образован ионом Ce^{3+} , рядом с которым расположен дефект, служащий для компенсации избыточного положительного заряда примесного иона. Данный дефект заметно искажает кристаллическое поле, что отражается на расщеплении $5d$ -подуровней Ce^{3+} и вероятности d-f переходов. Такие центры в литературе названы «возмущенными». Природа «возмущающего» дефекта в данном случае точно не установлена, однако наиболее вероятными случаями признаны: ион неконтролируемой примеси O^{2-} ; катионная вакансия V_c^{2+} (или даже V_c^{3+}); или междоузельный ион F^- . Для всех трех обнаруженных центров ФЛ определены такие эмпирические параметры модели П. Доренбоса [6], как стоксов сдвиг ΔS , «красный сдвиг» $D(A)$, «сдвиг крист. полем» $\epsilon_s(A)$, «расщепление крист. полем» $\epsilon_{cfs}(A)$, «сдвиг центроида» $\epsilon_c(A)$. Проанализированы зависимости между этими параметрами и кристаллической структурой SrAlF_5 , описанные в указанной модели.

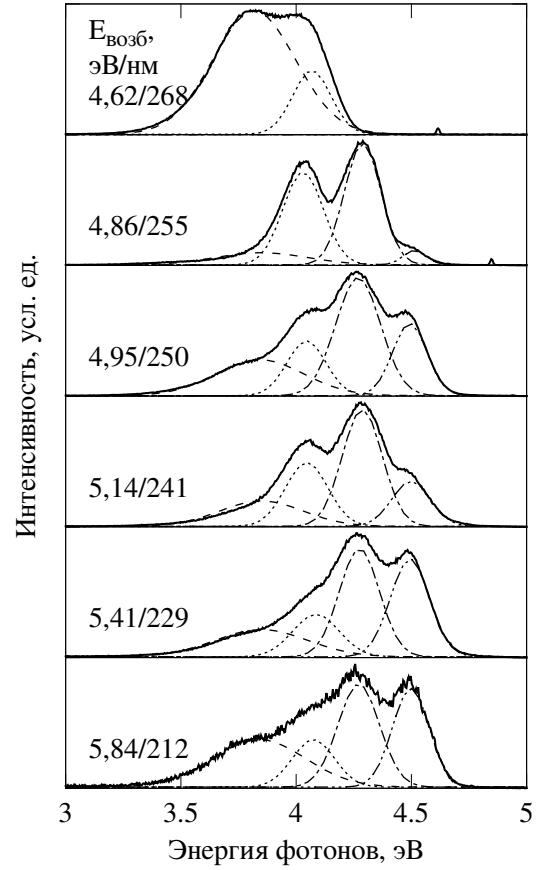


Рис. 2. Спектры ФЛ кристалла $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ (0,5 %) при возбуждении лазером. $T=5,0$ К.

Для идентификации «регулярных» центров (b) и (c) в рамках полуэм-

пирической модели обменных зарядов произведен расчет расщепления электронных $5d$ -оболочек для четырех различных позиций ионов Ce^{3+} , замещающих ионы Sr^{2+} . В качестве исходных данных для расчета была взята структура кристаллов, а эмпирические параметры модели определялись из условия наилучшего соответствия рассчитанного расщепления экспериментальным «истинным» спектрам возбуждения. В результате моделирования расчеты для случая замещения $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ в позиции Sr-1 показали наилучшее соответствие экспериментальному спектру центра (с), а в позиции Sr-3 — спектру центра (b). На основании этого результата предложен метод для определения кристаллографической позиции ионов лантаноидов для «регулярных» центров ФЛ. Этот метод может быть применен к другим кристаллам со сложной структурой, в которых ионы лантаноидов занимают несколько неэквивалентных позиций, и в спектрах возбуждения ФЛ которых проявляются $4f \rightarrow 5d$ переходы.

На основании всего представленного в главе 3 материала сделан практический вывод: для разработки полностью твердотельного импульсного пере-страиваемого лазера на основе $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ центр (a) является наиболее перспективным, так как, во-первых, позволяет использовать в качестве накачки четвертую гармонику лазера на иттрий-алюминиевом гранате (266 нм), производимого промышленностью, а во-вторых, имея более широкую полосу ФЛ, позволяет перестройку длины волны излучения в более широких пределах, чем другие центры ФЛ или даже уже разработанные лазеры на кристалле $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$. В связи с этим требуется детальное дальнейшее изучение природы «возмущения» центра (a) и разработка технологии роста кристаллов с высокой долей содержания таких центров.

В четвертой главе рассмотрена люминесценция кристаллов SrAlF_5 , связанная с собственными дефектами или неконтролируемыми примесями.

Несмотря на то, что изучение дефектов в кристаллах SrAlF_5 не является прямой задачей данного исследования, анализ собственной люминесценции кристалла и процессов передачи энергии, проведенный в главе 5, невозможен без учета люминесценции дефектов кристаллической структуры. Также в данном разделе рассматривается люминесценция центров ФЛ, образован-

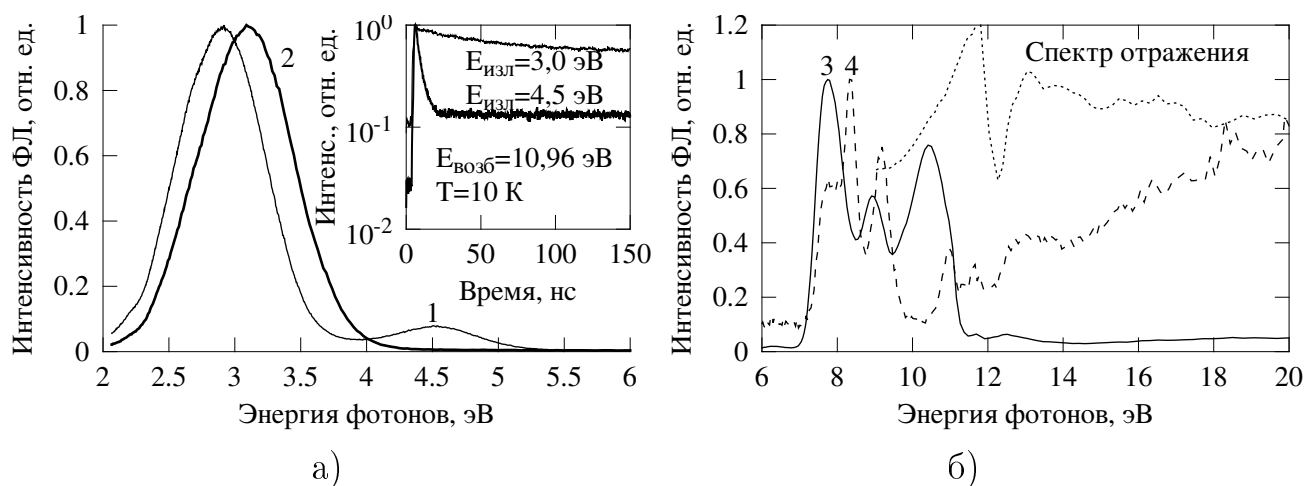


Рис. 3. Время-разрешенные спектры ФЛ (а) и возбуждения ФЛ (б) дефектов кристаллической структуры SrAlF_5 . $T=10\text{ K}$, $E_{\text{возб}}=7,7\text{ эВ}$ (1); $T=300\text{ K}$, $E_{\text{возб}}=10,41\text{ эВ}$ (2); $T=10\text{ K}$, $E_{\text{изл}}=3,0\text{ эВ}$ (3), $E_{\text{изл}}=4,5\text{ эВ}$ (4). На вставке: кинетика затухания ФЛ.

ных ионами Gd^{3+} .

Во всех образцах присутствуют дефекты структуры кристаллов. Они проявляются в спектрах ФЛ (рис. 3, а) как полосы с максимумами 2,8 и 4,5 эВ (при $T=10\text{ K}$), причем кинетика затухания первой содержит как компоненты микросекундного диапазона, так и компонент с постоянной затухания $\tau=42\text{ нс}$. В кинетике затухания второй наносекундный компонент ($\tau=3,5\text{ нс}$) преобладает. Обе полосы имеют совершенно разные спектры возбуждения. Они эффективно возбуждаются в области прозрачности кристалла и с меньшей эффективностью — в области края фундаментального поглощения, а так же при межзонном возбуждении (рис. 3, б). Поскольку большинству максимумов одного спектра возбуждения соответствуют минимумы другого, данные процессы являются конкурирующими. Пик 11,0 эВ в спектрах возбуждения ФЛ соответствует образованию связанных экситонных состояний. Люминесценция дефектов может возбуждаться также и по рекомбинационному механизму, что подтверждается наличием полосы 2,8 эВ в спектрах ФЛ при рентгеновском возбуждении и данными термоактивационной спектроскопии. Эффективность рекомбинационного механизма растет с повышением температуры в диапазоне 150–400 K, что подтверждается формой кривой температурной зависимости рентгенолюминесценции.

Форма полосы 4,5 эВ в спектрах ФЛ в нелегированных кристаллах зави-

сит от энергии возбуждения. Это может свидетельствовать о наличии в данном кристалле нескольких типов дефектов с похожей энергетической структурой, например, занимающих неэквивалентные позиции в кристаллической решетке. В спектрах ФЛ легированных кристаллов эта полоса наблюдается только при создании связанных экситонных состояний, в то время как свечение 2,8 эВ проявляет те же свойства, что и в номинально чистых кристаллах. Наряду с этими полосами ФЛ, в спектрах кристалла $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ наблюдаются также полосы с максимумами 2,02 эВ, 5,6 эВ, и линия 4*f*-люминесценции иона Gd^{3+} (3,97 эВ). Все свойства полосы с максимумом 2,02 эВ делают ее схожей с ФЛ иона O^{2-} во фторидных и фторхлоридных матрицах, широко описанной в литературных источниках.

В отличие от большинства Gd^{3+} -содержащих кристаллов внутрицентровое возбуждение иона Gd^{3+} в SrAlF_5 не приводит к его 4*f*-люминесценции (3,97 эВ). В то же время на спектре возбуждения полосы 5,6 эВ группа линий в 6,52 эВ в точности соответствует энергии переходов $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G } 4f^7$ -конфигурации ионов Gd^{3+} , указывая на возможность эффективного переноса энергии с ^6G -состояний ионов Gd^{3+} на другой центр ФЛ. Вероятность релаксации иона из этих состояний на низколежащие уровни 4*f*⁷-конфигурации сравнительно невысока, в то время как передача энергии находящимся рядом дефектам может происходить с высокой вероятностью. Требование зарядовой компенсации при замещении ионов Sr^{2+} на Gd^{3+} может служить причиной наличия дефекта на небольшом расстоянии от примесного иона. Люминесценция 5,6 эВ не возбуждается в области фундаментального поглощения кристалла, и не проявляется в спектрах рентгено- и катодолюминесценции. Также следует отметить, что это свечение не было обнаружено ни в $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$, ни в нелегированном кристалле.

При анализе спектров возбуждения ФЛ легированных кристаллов SrAlF_5 в области прозрачности ($E_{\text{возб}} < E_g = 12,3$ эВ) выявлена эффективная передача энергии с возбужденного уровня «дефектного» центра свечения (в нелегированных кристаллах в спектрах ФЛ ему соответствует полоса 4,5 эВ) к обоим типам исследованных редкоземельных ионов. Установлено, что энергия передается по резонансному безызлучательному механизму, который осуществля-

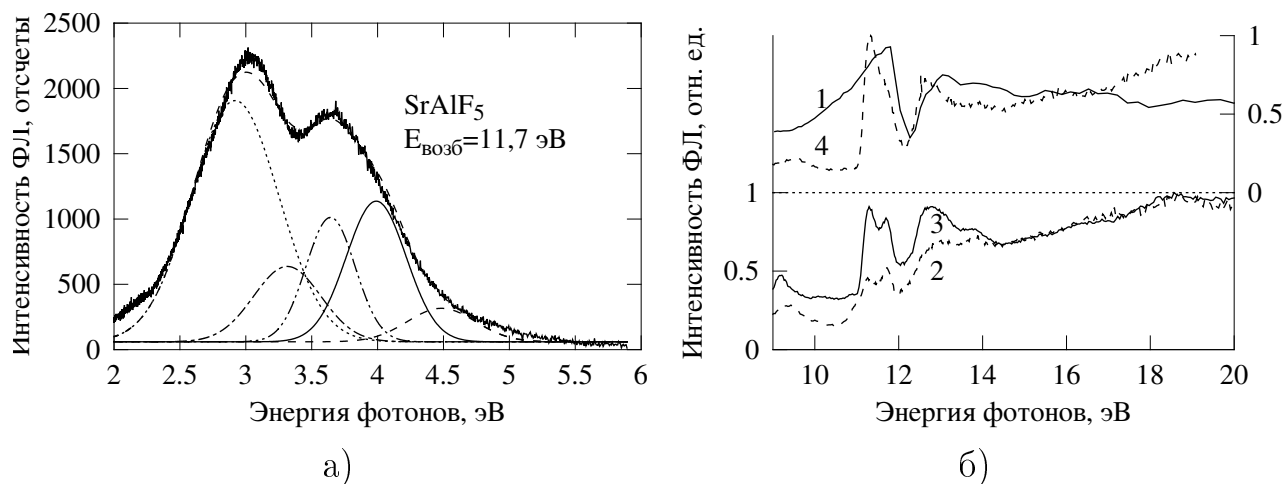


Рис. 4. (а) — спектр ФЛ нелегированных кристаллов SrAlF_5 и его аппроксимация гауссианами; (б) — спектры отражения номинально чистого кристалла (1) и возбуждения ФЛ кристаллов (2–4): нелегированного SrAlF_5 при $E_{\text{изл}}=3,99$ эВ (2); $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$, $E_{\text{изл}}=3,70$ эВ (3); $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$, записанный с временным разрешением в медленном временном окне (ширина $\Delta t=35$ нс, задержка относительно импульса возбуждения $\delta t=123$ нс) при $E_{\text{изл}}=3,80$ эВ (4). $T=10$ К.

ется, по-видимому, через диполь-дипольное взаимодействие. При этом вероятность передачи энергии выше, чем излучательного перехода с этого уровня. Передача энергии происходит и при $T=300$ К, когда свечение 4,5 эВ потухло даже в нелегированных кристаллах, причем эффективность передачи в кристалле $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ при этой температуре даже увеличивается.

Спектры ФЛ кристалла $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$, записанные с достаточным разрешением, показывают, что в данном соединении имеется несколько центров ФЛ, образованных ионами Gd^{3+} , замещающими ионы Sr^{2+} , находящиеся в четырех кристаллографически неэквивалентных позициях, однако при низкой температуре в спектрах ФЛ проявляется только один из них.

В пятой главе представлены результаты исследований люминесценции кристаллов SrAlF_5 в диапазоне температур (10–300 К) и широком диапазоне энергий возбуждающего излучения (11 эВ–20 кэВ). Подробно изучена люминесценция АЛЭ и процессы передачи энергии к ионам Ce^{3+} , Gd^{3+} в данных кристаллах.

Во всех исследованных кристаллах SrAlF_5 при $E_{\text{возб}} \geq 11,3$ эВ помимо ФЛ дефектов кристаллической структуры наблюдается широкая неэлементарная

полоса ФЛ, перекрывающая диапазон энергий 3,2–4,5 эВ (рис. 4, а). Спектры, содержащие эту полосу, были аппроксимированы суммой гауссианов с максимумами 2,8, 3,3, 3,7, 4,0 и 4,5 эВ. Пики 2,8 и 4,5 эВ соответствуют ФЛ дефектов кристаллической структуры, количество остальных выбрано минимальным для наилучшей аппроксимации всех исследованных спектров. Спектры возбуждения ФЛ этой полосы схожи во всех исследованных образцах (рис. 4, б), время затухания ФЛ лежит в микро- и миллисекундном диапазоне. Эта ФЛ обладает всеми необходимыми атрибутами, характерными для люминесценции АЛЭ в ионных кристаллах. Результаты исследования катодолюминесценции показывают, что при температуре порядка 100 К происходит температурное тушение этой полосы, вероятно, из-за начала прыжковой миграции АЛЭ и последующей передаче энергии центрам тушения.

Поскольку в кристаллах SrAlF_5 содержится 20 неэквивалентных позиций аниона, это дает возможность для существования достаточно большого числа неэквивалентных положений молекулярного иона F_2^- (который является вероятной моделью дырочного ядра АЛЭ). Это проявляется в виде неэлементарности полосы ФЛ АЛЭ, которая может быть аппроксимирована суммой не менее трех элементарных гауссианов.

Еще одной особенностью люминесценции АЛЭ в кристаллах SrAlF_5 является ее деградация под воздействием ультрамягкого рентгеновского излучения при низких температурах (<100 К). Это обуславливается генерацией пар короткоживущих дефектов, которые при низкой температуре из-за недостаточной подвижности не способны рекомбинировать немедленно после образования, таким образом, работая как центры тушения.

В легированных кристаллах при межзонном ВУФ-возбуждении ФЛ ионов Ce^{3+} возбуждается только при низкой температуре, тогда как Gd^{3+} — только при комнатной. Для изучения процессов передачи энергии были детально изучены температурные зависимости спектров ФЛ кристаллов $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ при возбуждении синхротронным излучением с энергией фотонов 120 эВ. Спектры ФЛ изображены на рис. 5, а температурные зависимости кинетики затухания ФЛ — на рис. 6. Рост интенсивности при нагреве от 10 К до 50 К обусловлен уменьшением степени деградации люминесценции под действием

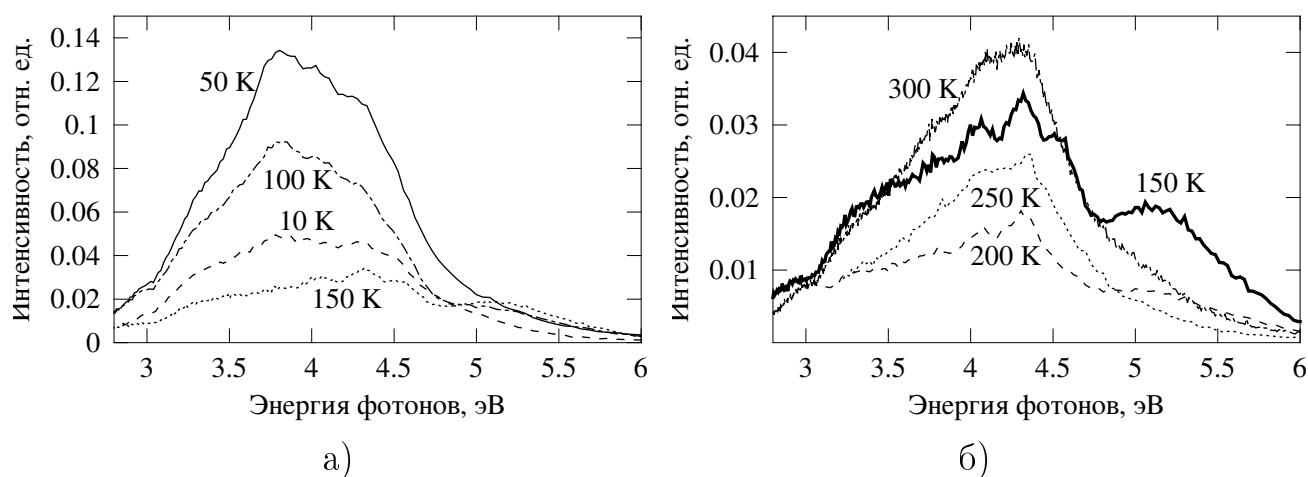


Рис. 5. Спектры ФЛ кристаллов $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$, записанные при $E_{\text{возб}}=120$ эВ и указанных температурах. Единицы измерения по оси Y на рисунках (а) и (б) одинаковы.

пучка синхротронного излучения, а падение интенсивности при переходе от 100 К к 150 К — тушением люминесценции АЛЭ. Рассмотренные температурные зависимости люминесценции кристаллов $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ позволяют судить о процессах передачи энергии, происходящих в данных кристаллах при разных температурах. Характерной особенностью является одинаковая температурная зависимость излучения ионов церия и полосы ФЛ дефекта (5,0–5,5 эВ) в диапазоне температур 100–200 К. Это свидетельствует о передаче энергии от электронных возбуждений к Ce^{3+} через возбужденное состояние дефекта. При этом передача энергии к ионам церия осуществляется по тому же механизму, что и при возбуждении фотонами с энергиями $7 \text{ эВ} < E_{\text{возб}} < E_g$.

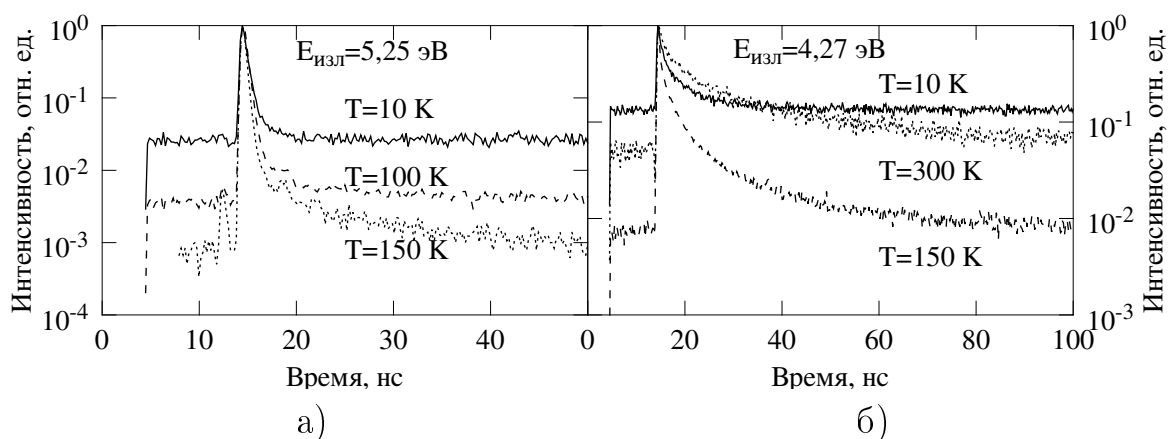


Рис. 6. Кинетики затухания ФЛ кристаллов $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ при $E_{\text{возб}}=120$ эВ при разных температурах: (а) — для ФЛ дефектов (5,25 эВ); (б) — для ФЛ ионов Ce^{3+} (4,27 эВ).

Кристаллы SrAlF_5 демонстрируют интенсивную термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) при нагреве после облучения электронным пучком или рентгеновскими фотонами с энергией 10–20 кэВ. В спектрах ТСЛ всех кристаллов доминирует полоса ФЛ дефектов с максимумом 2,8 эВ, а в легированных кристаллах наблюдается также ФЛ примесных ионов Ce^{3+} или Gd^{3+} . Во всех рассмотренных случаях наиболее интенсивная ТСЛ проявляется при $T=150\text{--}200$ К. Соответствующий пик кривой термовысвечивания не является элементарным. С целью грубой оценки энергетических параметров ловушек носителей заряда этот пик был аппроксимирован суммой двух функций, отражающих элементарные пики кривой термовысвечивания общего порядка в модели ОТОР (One Trap, One Recombination center — один центр захвата, один центр рекомбинации). Первый пик имеет кинетику второго порядка и характеризуется энергией активации $E=0,32$ эВ и предэкспоненциальным множителем $S=19$ МГц. Второй пик — первого порядка с $E=0,34$ эВ и $S=13$ МГц. Близкие по значениям параметры ловушек указывают на то, что они образованы одним и тем же типом дефектов, которые находятся в различных неэквивалентных кристаллографических позициях в кристалле SrAlF_5 .

Таким образом, вся совокупность данных о ФЛ примесных ионов при возбуждении в области фундаментального поглощения свидетельствует о том, что передача энергии к ионам Gd^{3+} происходит преимущественно по рекомбинационному механизму. В случае ионов Ce^{3+} этот механизм менее эффективен и становится заметен при $T>250$ К и только при возбуждении фотонами с энергией $\gg E_g$. При низких температурах наиболее вероятен экситонный механизм передачи энергии, реализованный через образование связанных экситонов (неэффективный для ионов Gd^{3+}). Также играет роль механизм передачи энергии через возбужденное состояние дефектов кристаллической структуры, эффективный для ионов Ce^{3+} в температурном диапазоне 150–250 К.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На основе проведенных исследований в данной диссертационной работе сформулированы следующие результаты и выводы:

1. В спектрах ФЛ и возбуждения ФЛ кристаллов $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ проявляется

набор полос, соответствующих $4f \leftrightarrow 5d$ переходам в ионах Ce^{3+} , расположенных в нескольких неэквивалентных кристаллографических позициях. Установлено, что число центров ФЛ, образованных ионами Ce^{3+} равно трем, причем в двух случаях («регулярные» центры, обозначенные (b) и (c)) ионы Ce^{3+} замещают ионы Sr^{2+} в регулярных узлах решетки, а компенсация заряда производится удаленным дефектом, не влияющим значительно на расщепление $5d$ -оболочки примесного иона. В третьем случае центр ФЛ, обозначенный (a) , образован ионом Ce^{3+} , рядом с которым расположен дефект, служащий для компенсации избыточного положительного заряда примесного иона. Данный дефект заметно искажает кристаллическое поле, что отражается на расщеплении $5d$ -подуровней Ce^{3+} .

2. В рамках полуэмпирической модели обменных зарядов произведен расчет расщепления электронных $5d$ -оболочек для четырех различных неэквивалентных позиций ионов Ce^{3+} , замещающих ионы Sr^{2+} . Определены параметры кристаллического поля для такого замещения. На основании расчета предложен метод определения кристаллографической позиции иона Ce^{3+} для «регулярных» центров ФЛ. Метод позволяет получить предварительные данные о занимаемой кристаллографической позиции «регулярных» центров ФЛ с помощью относительно простого расчета, и может быть применен к соединениям, в кристаллической структуре которых ионы лантаноидов занимают несколько неэквивалентных позиций, и в спектрах возбуждения ФЛ которых проявляются $4f \rightarrow 5d$ переходы. С помощью предложенного метода выявлено, что центр ФЛ (c) сформирован замещением иона Sr^{2+} ионом Ce^{3+} в позиции Sr-1. Аналогично, центр (b) сформирован замещением иона Sr^{2+} ионом Ce^{3+} в позиции Sr-3.
3. Во всех исследованных образцах присутствуют несколько типов дефектов кристаллической структуры, проявляющиеся в виде центров ФЛ. Обнаружен эффективный резонансный безызлучательный канал передачи энергии от дефектов одного из типов к Ce^{3+} и Gd^{3+} . В то же время внутрицентровое возбуждение люминесценции ионов Gd^{3+} неэффективно, из-за наличия канала передачи энергии от ионов Gd^{3+} к дефектам, возможно служащим для локальной компенсации избыточного заряда.

4. Вся совокупность данных о люминесценции примесных ионов при возбуждении в области фундаментального поглощения свидетельствует о том, что передача энергии к ионам Gd^{3+} происходит преимущественно по рекомбинационному механизму. Для ионов Ce^{3+} этот механизм менее эффективен и становится заметен при $T > 250$ К и только при возбуждении фотонами с энергией $E_{\text{возб}} \gg E_g$. При низких температурах, когда не происходит прыжковой миграции АЛЭ, наиболее вероятен экситонный механизм передачи энергии, реализованный через образование связанных экситонов. Однако такой канал неэффективен для ионов Gd^{3+} . Таким образом, выявлено, что передача энергии электронных возбуждений к ионам Ce^{3+} и Gd^{3+} происходит по различным механизмам, эффективность которых зависит от температуры.
5. В кристаллах SrAlF_5 наблюдается люминесценция АЛЭ. Она проявляется в виде широкой неэлементарной полосы, перекрывающей диапазон энергий 3,2–4,5 эВ и имеющей кинетику затухания микро- и миллисекундного диапазонов. При температуре порядка 100 К происходит температурное тушение этой ФЛ, вероятно, из-за начала прыжковой миграции АЛЭ и последующей передачи энергии центрам тушения. Экспериментально показано проявление автолокализации экситонов в нескольких неэквивалентных узлах кристаллической решетки. Поскольку в кристаллах SrAlF_5 содержится 20 неэквивалентных позиций аниона, это дает возможность для существования достаточно большого числа неэквивалентных положений молекулярного иона F_2^- (который является моделью дырочного ядра АЛЭ). В результате полоса ФЛ АЛЭ является аномально широкой и неэлементарной.
6. Для разработки полностью твердотельного импульсного лазера с регулируемой длиной волны на основе $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ центр (a) является наиболее перспективным, так как, во-первых, позволяет использовать в качестве накачки четвертую гармонику лазера на иттрий-алюминиевом гранате (266 нм), производимого промышленностью, а во-вторых, имея более широкую полосу ФЛ, позволяет перестройку длины волны излучения в более широких пределах, чем другие центры ФЛ или даже уже разработанные лазеры на

кристалле $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$. В связи с этим требуется детальное дальнейшее изучение природы «возмущения» центра (а) и разработка технологии роста кристаллов с высокой долей содержания таких центров.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Alderighi D., Toci G., Vannini M. et al. High efficiency UV solid state lasers based on $\text{Ce}:\text{LiCaAlF}_6$ crystals // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 2006. Vol. 83. P. 51–54.
2. Dubinskii M. A., Schepler K. L., Semashko V. V. et al. Spectroscopic analogy approach in selective search for new Ce^{3+} -activated all-solid-state tunable ultraviolet laser materials // *Journal of Modern Optics*. 1998. Vol. 45. No. 2. P. 221–226.
3. Jenssen H. P., Lai S. T. Tunable-laser Characteristics and Spectroscopic Properties of $\text{SrAlF}_5\text{-Cr}$ // *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*. 1986. Vol. 3. No. 1. P. 115–118.
4. Kubel F. The crystal structures of SrAlF_5 and $\text{Ba}_{0.43(1)}\text{Sr}_{0.57(1)}\text{AlF}_5$ // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 1998. Vol. 624. No. 9. P. 1481–1486.
5. Meehan J. P., Wilson E. J. Single crystal growth and characterization of SrAlF_5 and $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x^{2+}\text{AlF}_5$ // *Journal of Crystal Growth*. 1972. Vol. 15. No. 2. P. 141–147.
6. Dorenbos P. 5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. I. Fluoride compounds // *Physical Review B*. 2000. Vol. 62. No. 23. P. 15640–15649.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Omelkov S I, Brik M G, Kirm M, Pustovarov V A, Kiisk V, Sildos I, Lange S, Lobanov S I, Isaenko L I. A luminescence spectroscopy and theoretical study of 4f–5d transitions of Ce^{3+} ions in SrAlF_5 crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2011. Vol. 23. No. 10. P. 105501.
2. Пустоваров В. А., Огородников И. Н., Омельков С. И., Чолах С. О., Исаенко Л. И. Времяразрешенная люминесцентная спектроскопия чистых и легированных ионами Ce^{3+} кристаллов SrAlF_5 // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2010. № 8. С. 52–57.
3. Omelkov S., Brik M., Kirm M., Kiisk V., Pustovarov V., Isaenko L., Sildos I. Luminescence Spectroscopy and ab-initio calculations of Ce^{3+} ions doped in SrAlF_5 crystals // *ICLL-1 First International Conference on Luminescence of Lanthanides*, 5-9 September. Odessa, Ukraine, 2010. P. 72.
4. Omelkov S. I., Kirm M., Pustovarov V. A., Lobanov S. S., Isaenko L. I. The luminescence of Gd^{3+} ions in SrAlF_5 host crystal // *DESY, HASYLAB, Annual Report-2009*. Hamburg, Germany, 2010. P. 2009629.
5. Omelkov S I, Kirm M, Pustovarov V A, Isaenko L I. Energy transfer in pure and rare-earth doped SrAlF_5 crystals // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. 15. No. 1. P. 012011.
6. Omelkov S. I., Pustovarov V. A., Kirm M., Ogorodnikov I. N., Isaenko L. I. Electronic excitations and luminescence of SrAlF_5 crystals doped with Ce^{3+} ions // *Radiation Measurements*. 2010. Vol. 45. No. 3–6. P. 292–294.

7. Омельков С. И., Пустоваров В. А., Огородников И. Н., Кирм М., И. Сильдос., Исаенко Л. И., Лобанов С. С. Люминесценция дефектов и примесных центров в кристаллах SrAlF_5 , легированных ионами Ce^{3+} // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник научных трудов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2010. Т. 26. С. 92–104.
8. Omelkov S. I., Kirm M., Kiisk V., Pustovarov V. A., Lobanov S. S., Isaenko L. I., Sildos I. Luminescence spectroscopy of pure and rare earth doped SrAlF_5 crystals under UV-VUV-XUV excitation // EURODIM 2010 — 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, 12–16 July. Pécs, Hungary, 2010. P. 39.
9. Omelkov S.I., Pustovarov V.A., Kirm M., Kotlov A., Isaenko L.I. Electronic excitations and luminescence of Ce-doped SrAlF_5 crystals // DESY, HASYLAB, Annual Report-2008. Hamburg, Germany, 2010. P. 2008180.
10. Омельков С. И., Пустоваров В. А., Кирм М., Огородников И. Н., Исаенко Л. И. Время-разрешенная люминесценция кристаллов SrAlF_5 , легированных ионами Ce^{3+} и Gd^{3+} // Известия ВУЗов. Физика. 2009. Т. 8/2. С. 160–163.
11. Omelkov S., Pustovarov V., Kirm M., Ogorodnikov I., Isaenko L. Electronic excitations and luminescence of SrAlF_5 crystals doped with Ce^{3+} ions // 7-th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2009. Book of Abstracts. July 12–17. Krakow, Poland, 2009.
12. Омельков С. И., Пустоваров В. А. Электронные возбуждения и люминесценция кристаллов SrAlF_5 , легированных ионами Ce^{3+} // Инновационные технологии в атомной энергетике и смежных областях. Тезисы Юбилейной научно-практической конференции ФТФ-60. 16–17 апреля. 2009. С. 67–69.
13. Pustovarov V. A., Ogorodnikov I. N., Devyatova E. K., Omelkov S. I., Isaenko L. I. Time-resolved luminescence spectroscopy of pure and doped with Ce^{3+} ions crystals SrAlF_5 // Digest Reports of the XVII-th International Synchrotron Radiation Conference SR-2008. June 15–20, Institute of Nuclear Physics of SB RAS. Novosibirsk, Russia, 2008. P. 7–41.
14. Омельков С.И., Пустоваров В.А. Аппаратно-программный комплекс управления для установки по фотолюминесцентной спектроскопии // Науч. тр. XIV отчетной конф. молодых ученых ГОУ ВПО УГТУ-УПИ: сб. ст. Екатеринбург, 2008. С. 211–215.
15. Огородников И. Н., Пустоваров В. А., Омельков С. И., Толмачев А. В., Явецкий Р. П. Люминесцентная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия кристаллов бората лития, легированных церием и европием // Оптика и спектроскопия. 2007. Т. 102. № 1. С. 66–74.
16. Ogorodnikov I. N., Pustovarov V. A., Omelkov S. I., Tolmachev A. V., Yavetskiy R. P. Electronic excitations dynamics and energy transfer in

lithium borate crystals // DESY, HASYLAB, Annual Report-2006. Hamburg, Germany, 2007. P. 515–516.

17. Ogorodnikov I. N., Pustovarov V. A., Omelkov S. I., Tolmachev A. V., Yavetskiy R. P. Elementary processes of energy transfer in the lithium borate crystals doped with Ce and Eu // Известия ВУЗов. Физика. 2006. Т. 10 (Приложение). С. 36–39.
18. Огородников И.Н., Омельков С.И., Пустоваров В.А., Зинин Э.И., Толмачев А.В., Явецкий Р.П. Исследование новых сцинтилляционных материалов для регистрации нейтронов: кристаллы $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ // Вестник УГТУ-УПИ. Екатеринбург. 2006. Т. 5 (76). С. 269–277.